AUS DEM CHEMISCHEN
INSTITUT DER TIERÄRZTLICHEN HOCHSCHULE ZU BERLIN
DIREKTOR: PROFESSOR DR. G. SCHROETER

AROMATISCHE CHLORIERUNG DES TETRALINS UND GEWINNUNG DER EIN- UND MEHRWERTIGEN PHENOLE DER TETRALINREIHE

★

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
AN DER FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN

VORGELEGT

VON

KURT ERZBERGER
AUS TILSIT (OSTPR.)

TAG DER PROMOTION: 6. AUGUST 1926

BERLIN 1926

PREUSSISCHE DRUCKEREI- UND VERLAGS-AKTIENGESELLSCHAFT, BERLIN SW 48

REFERENTEN:

1. HOFRAT PROF. DR. SCHLENK
2. GEHEIMER REGIERUNGSRAT PROF. DR. THOMS

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A.	Theoretischer Teil	4—11
B.	Experimenteller Teil.	
1.	Darstellung von Monochlortetralin	11—12
2.	Isolierung von reinem 2-Chlortetralin	12—13
3.	Darstellung von reinem 1-Chlortetralin	14—15
4.	Darstellung und Trennung der 1,4- und 2,3-Chlortetralinsulfosäuren	15—17
5.	Salze der 1,4- und 2,3-Chlortetralinsulfosäuren	17—18
6.	Darstellung des Sulfochlorids und des Sulfamids der 2-Chlortetralin-3-sulfosäure	18—19
7.	Darstellung des Natriumsalzes der 2-Tetralol-3-sulfosäure	19—20
8.	Darstellung des 2-Tetralols	20
9.	Darstellung des Natriumsalzes der 1-Brom-2-Tetralol-3-sulfosäure	21
10.	Darstellung des Natriumsalzes der 1-Tetralol-4-sulfosäure	21—22
11.	Darstellung des 1-Tetralols	22—23
12.	Darstellung des Natriumsalzes der 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosäure	23—24
13.	Darstellung des Natriumsalzes der 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosäure	24—25
14.	Darstellung des Natriumsalzes der 1-Methoxy-2-oxytetralin-3-sulfosäure	26
15.	Darstellung von 1,2-Dioxytetralin	26—28
16.	Darstellung des 1,2-Dioxytetralinkarbonats	28
17.	Darstellung von 1,2-Dimethoxytetralin	29
18.	Katalytische Spaltung von Fetten mit Chlortetralinsulfosäure	29—31

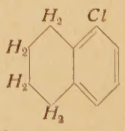
A. Theoretischer Teil.

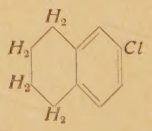
Während über die Nitrierung und Sulfurierung von Tetralin von G. Schroeter und seinen Mitarbeitern bereits sorgfältige und umfassende Untersuchungen veröffentlicht sind[1]), welche unentbehrliche Grundlagen für das weitere Studium der Tetralinchemie bilden, ist über die Halogenierung, besonders die Chlorierung, noch nicht näher berichtet worden, obschon auch über Chlortetralin einige ältere Mitteilungen von Green und Rowe[2]) vorliegen, die durch die Sandmeyersche Reaktion 1-Chlortetralin aus 1-Aminotetralin hergestellt haben. Die Ausbeute an 1-Chlortetralin war jedoch wenig befriedigend, da nebenbei beträchtliche Mengen 1-Tetralol und Tetralin entstanden. Außerdem ist von Schroeter und Vollmann im hiesigen Institut[3]) die Chlorierung von Tetralin unter Belichten bei Gegenwart von Wasser untersucht worden, eine Versuchsreihe, die in ihrem weiteren Verlauf zu dem interessanten „Viskalin", einem Gemisch sehr viskoser Ditetralyle, geführt hat.

Meine Aufgabe war es, die Chlorierung des Tetralins im aromatischen Ringteile näher zu studieren, wobei eines der Hauptziele war, Methoden zu noch bequemerer Darstellung der nach den Schroeterschen Methoden[4]) heute im großen hergestellten Tetralole, sowie auch der Dioxytetraline aufzufinden, die in pharmakologischer und anderer Richtung besonderes Interesse verdienen.

Es ist mir auch gelungen, dieses Ziel zu erreichen.

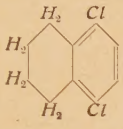
Wird in Tetralin bei Gegenwart von etwas Eisen im Dunkeln bei Zimmertemperatur Chlor eingeleitet, so wird das Chlor mit großer Geschwindigkeit aufgenommen und befindet sich dann in fester aromatischer Bindung, und zwar entsteht zunächst ein Gemisch von etwa 30 % 1-Chlortetralin (I) und 70 % 2-Chlortetralin (II).

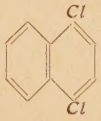
I. 

II. 

[1]) Ann. d. Ch. **426**, 1—160. (1922.)
[2]) Journ. of Ch. Soc. **113**, 971. (1918.)
[3]) Privatmitteilung.
[4]) Ann. d. Ch. **426**, 1—160.

Es ist freilich kaum zu vermeiden, daß einige Prozente des Tetralins auch weiter chloriert werden und ein Gemisch von Dichlortetralinen gewonnen wird, unter denen 1,4-Dichlortetralin (III) durch Dehydrierung zu 1,4-Dichlornaphthalin (IV) nachgewiesen wurde.

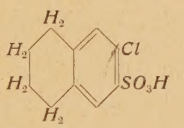
III. 

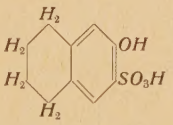
IV. 

Die Aufarbeitung ist eine sehr einfache. Wenn nach Aufnahme der für Monosubstitution berechneten Menge Chlor das Reaktionsprodukt unmittelbar der fraktionierten Destillation unterworfen wird, so erhält man als Vorlauf etwas Tetralin und die äquivalente Menge an höheren Chlorierungsprodukten (s. o.) bleibt im Kolben zurück, während die Monochlortetraline, deren Menge 75—80 Prozent der Theorie beträgt, die konstant siedenden Hauptteile der Fraktionierung bilden.

Diese Monochlortetraline sind daher praktisch besonders leicht zugängliche Tetralinderivate und ein geeignetes Ausgangsmaterial für weitere Umwandlungen.

Zunächst richtete ich mein Augenmerk auf die Trennung der Isomeren. Es fand sich, daß beim Schütteln des Gemisches der Monochlortetraline mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast nur das 1-Chlortetralin angegriffen und in eine lösliche Sulfosäure umgewandelt wurde, der Hauptbestandteil blieb als fast reines 2-Chlortetralin zurück. Die Substituentenstellung wurde auf zwei Wegen bewiesen: Wird dieses 2-Chlortetralin seinerseits mit rauchender Schwefelsäure völlig sulfuriert, so erhält man nur eine Chlortetralinsulfosäure, deren Struktur durch die weiter unten beschriebene Umwandlung in die bekannte 2-Tetralol-3-sulfosäure [5]) (VI) als 2-Chlortetralin-3-sulfosäure (V) bewiesen wurde.

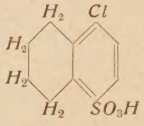
V. 

VI. 

Andererseits ist von Herrn Schoppmeyer im hiesigen Institut aus dem reinen, wohlkristallisierten 2-Aminotetralin durch die Sandmeyersche Umwandlung reines 2-Chlortetralin dargestellt worden, und die Vergleichung der beiden Präparate nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ergab ihre völlige Identität.

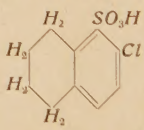
[5]) Ann. d. Ch. **426**, 122.

Nicht gelungen ist es mir bisher, aus dem Gemisch von 1- und 2-Chlortetralin das 1-Chlortetralin als solches unmittelbar zu isolieren, da die Siedepunkte sehr nahe beieinander liegen und die Löslichkeiten keine wesentlichen Unterschiede bilden. Dagegen kann das 1-Chlortetralin über die 1-Chlortetralin-4-sulfosäure (VII), welche bei dem partiellen Sul-

VII. 

furieren der Monochlortetraline in ziemlich reinem Zustand erhalten und mittels ihres Magnesiumsalzes (s. u.) leicht völlig gereinigt werden kann, durch Hydrolyse mit überhitztem Wasserdampf gewonnen werden, und man erhält es so mit den schon im Schrifttum beschriebenen Eigenschaften, denn dieses 1-Chlortetralin ist schon früher (l. c.) aus 1-Aminotetralin durch Sandmeyersche Reaktion hergestellt worden. Herr Schoppmeyer hat im hiesigen Institut nochmals das 1-Chlortetralin auf diesem Wege hergestellt und dieses Präparat stimmt in Siedepunkt, Dichte und Brechungsvermögen mit meinem Präparat überein.

Die Trennung der beiden Monochlortetraline als Sulfosäuren kann auch sehr bequem durch völlige Sulfurierung erzielt werden; denn es hat sich gezeigt, daß hierbei nur zwei Sulfosäuren, nämlich die oben erwähnte 2-Chlortetralin-3-sulfosäure (V) und die 1-Chlortetralin-4-sulfosäure (VII) entstehen. Dieses Resultat ist bezüglich der ersten Säure etwas überraschend, indem man erwarten sollte, daß mindestens auch 2-Chlortetralin-1-sulfosäure (VIII) gebildet würde.

VIII. 

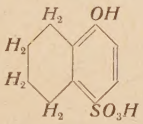
Dafür, daß das nicht der Fall ist, bietet sich eine Analogie im Verhalten des 2-Tetralols, das beim Sulfurieren auch nur 2-Tetralol-3-sulfosäure, nicht aber die isomere 2-Tetralol-1-sulfosäure ergibt, wie Schroeter[6]) bereits gezeigt hat.

Zur Trennung der beiden Sulfosäuren sind besonders geeignet ihre Magnesiumsalze, die man leicht durch Neutralisation des rohen, von der überschüssigen Schwefelsäure abgetrennten Sulfosäuregemisches mit Magnesiumoxyd erhält. Die Löslichkeiten der Magnesiumsalze der beiden Sulfosäuren in Wasser sind genügend verschieden, um eine völlige

[6]) Ann. d. Ch. **426**, 122.

Trennung bequem herbeiführen zu lassen. Auch die Natriumsalze sind in der Löslichkeit recht verschieden, aber sie sind doch nicht so geeignet zur Trennung wie die Magnesiumsalze. Auch die beiden freien Sulfosäuren selber sind in ihren Löslichkeiten erheblich voneinander verschieden, so daß man sie z. B. durch Auslaugen mit warmem Benzol, in welchem die 1-Chlortetralin-4-sulfosäure leicht, die 2-Chlortetralin-3-sulfosäure schwer löslich ist, trennen kann.

Die Monochlortetraline selber durch Erhitzen mit wässeriger Natronlauge in Tetralole umzuwandeln [7]), gelingt nur schwer und unvollständig; leicht und glatt aber werden die Chlortetralinsulfosäuren durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge im Autoklaven bei Gegenwart von etwas Kupfer auf 180—200° in die entsprechenden Tetralolsulfosäuren, 2-Tetralol-3-sulfosäure (VI) und 1-Tetralol-4-sulfosäure (IX) verwandelt, welche auf diesem Wege bequemer und wohlfeiler

IX. 

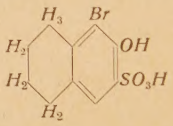
erhalten werden können, als bei Beschreitung des bisher zur Gewinnung dieser Säuren eingeschlagenen Weges: Sulfurieren von Tetralin, evtl. Trennung der 1- und 2-Tetralinsulfosäuren, Alkalischmelze der reinen Sulfosäuren und wiederholtes Sulfurieren der durch die Alkalischmelze erhaltenen Tetralole. Da die Tetralolsulfosäuren für Gewinnung anderer Tetralolderivate, wie 1,3-Dinitro-2-tetralol, 1-Brom-3-nitro-2-tetralol, 2-Nitro-1-tetralol usw. dienen [8]), da sie andererseits durch Kochen mit Salzsäure leicht in Schwefelsäure und die Tetralole selber übergehen, so ist auf diesem Wege mein Ziel, eine noch bequemere Darstellungsmethode zur Gewinnung der Tetralole und Tetralolderivate auszuarbeiten, erreicht.

Es ist mir auch gelungen, von den mehrwertigen Phenolen der Tetralinreihe wenigstens für das 1,2-Dioxytetralin durch Weiterverfolgung des eingeschlagenen Weges eine brauchbare Darstellungsmethode zu finden. Es empfiehlt sich nach meinen Versuchen allerdings nicht die Chlorierung der Tetralolsulfosäuren, sondern es ist besser, das leichter bewegliche Brom einzuführen, welches dann mittels verdünnter Natronlauge als Bromnatrium abgespalten und mit Hilfe von Chlor in bekannter Weise wiedergewonnen werden kann. Es ist also nur mit den kleinen, bei jedem Zirkelprozeß unvermeid-

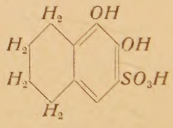
[7]) K. H. Meyer u. Bergius, Ber. **47**, 3155—60.
[8]) Ann. d. Ch. **426**, 119, 151.

lichen Bromverlusten zu rechnen, und es vollzieht sich auch dieser weitere Fortgang der Methode mit geringem Aufwand an Chemikalien.

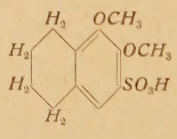
Das nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnene Natriumsalz der 2-Tetralol-3-sulfosäure wird in wässeriger Lösung mit Brom behandelt und so glatt in das Natriumsalz der schon bekannten 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure [9]) (X) verwandelt.

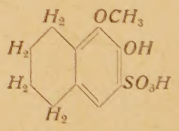
X. 

Dieses Salz wird beim Erhitzen mit wässeriger Natronlauge schon bei 140° in das Natriumsalz der bisher noch unbekannten 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosäure (XI) umgewandelt.

XI. 

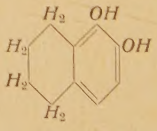
Zur Charakterisierung dieser Säure, welche zwei Hydroxylgruppen in Brenzkatechinstellung enthält, dementsprechend mit Eisenchlorid charakteristische Färbung gibt und auch leicht oxydabel ist, habe ich ihre Methylierung ausgeführt und dabei die mit Eisenchlorid nicht reagierende 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosäure (XII) und eine Oxymethoxysulfosäure (XIII) erhalten, die wahrscheinlich die Methoxygruppe in 1- und die Oxygruppe in 2-Stellung enthält, da diese letztere Säure mit Eisenchlorid eine

XII. 

XIII. 

tiefe Blaufärbung gibt, die auch für 2-Tetralol-3-sulfosäure charakteristisch gefunden wurde.

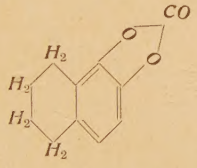
Andererseits wird durch Kochen mit Salzsäure die 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosäure leicht in Schwefelsäure und 1,2-Dioxytetralin (XIV), dem bisher noch

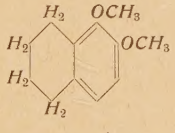
XIV. 

[9]) Ann. d. Ch. **426**, 125—26.

unbekannten Brenzkatechin der Tetralinreihe gespalten. Da das 1,4-Dioxytetralin im Schrifttum bereits erwähnt — es kann nach Befund im hiesigen Institut leicht aus 4-Amino-1-tetralol durch Diazotieren in Schwefelsäurelösung erhalten werden —, das 1,3-Dioxytetralin im hiesigen Institut von anderer Seite auch schon gewonnen worden ist, fehlt von den vier möglichen ar-Dioxytetralinen nur noch das 2,3-Dioxytetralin, das zweite Brenzkatechin der Tetralinreihe, dessen Darstellung entweder aus der oben beschriebenen 2-Chlortetralin-3-sulfosäure oder aus dem schon bekannten 3-Amino-2-tetralol sehr wahrscheinlich gelingen wird, aber in den Rahmen dieser Arbeit nicht mehr aufgenommen werden konnte.

Zur Charakterisierung des nunmehr auch in großem Maßstab leicht zugänglichen 1,2-Dioxytetralins, einer wohlkristallisierenden Substanz, welche mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung die für Brenzkatechinstellung der OH-Gruppen charakteristische Grünfärbung gibt, wurden dessen cyklischer Kohlensäureester, 1,2-Dioxytetralinkarbonat (XV), und andererseits das entsprechende „Veratrol",

XV. 

XVI. 

1,2-Dimethoxytetralin (XVI) hergestellt, von denen der erstere schön kristallisiert, das letztere ein Öl ist.

Zu erwähnen ist noch, daß die Chlortetraline und ihre Sulfosäuren mannigfache praktische Anwendungen finden können und gefunden haben. So hat die Firma Weiler-ter-Meer (Ürdingen) ein Patent entnommen für Anwendung der Chlortetraline als Pflanzenschutzmittel.[10]) Für Aufhellung und Aufbewahrung anatomischer und ähnlicher Präparate hat Herr Professor Drahn am anatomischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin das Monochlortetralin mit gewissen Zusätzen mit Vorteil verwenden können.

Ferner habe ich gefunden, daß die Chlortetralinsulfosäuren, ähnlich wie dies Twitchell[11]) für sulfuriertes Naphthalin und Schrauth[12]) für andere aromatische Sulfosäuren ermittelt haben, Katalysatoren für Fettverseifung sind. Es zeigten sich hier aber bemerkenswerte Unterschiede: Die

---

[10]) D. R. P. 385 091, Chem. Ztg., 49. Jg., Nr. 8.
[11]) D. R. P. 11 449.
[12]) Ztschr. f. angew. Chemie, Jg. 37, Nr. 25, 402.

reine 1-Chlortetralin-4-sulfosäure, welche aus Salzsäure mit zwei Molekülen Wasser kristallisiert, ist ein sehr guter Fettspalter, indem sie Rindertalg, Olivenöl usw. bei Zusatz geringer Mengen eines aus der Sulfosäure, Ölsäure und Wasser gebildeten sogenannten „Reaktivs" oder auch mit der Sulfosäure allein innerhalb weniger Stunden bei 100 ° fast völlig in die Fettsäuren und Glycerin zerlegt. Wird aber die zwei Moleküle Wasser enthaltende 1-Chlortetralin-4-sulfosäure aus Benzol umkristallisiert, so enthält sie nur noch ein Molekül Kristallwasser und büßt damit einen großen Teil ihrer katalytischen Spaltwirkung ein: das gleiche Fett, welches in der gleichen Zeit mit der aus Salzsäure umkristallisierten Säure ($2H_2O$) die Säurezahl 162 ergeben hatte, lieferte mit der aus Benzol umkristallisierten Säure nur die Säurezahl 62.

Es ist schwierig, sich von diesem Unterschied in der katalytischen Wirkung ein Bild zu machen. Denn wenn die aus Benzol umkristallisierte Säure wieder aus wässeriger Salzsäure umkristallisiert wird, so erscheint sie, wie zu erwarten war, wieder mit 2 Mol. Kristallwasser. Es muß also angenommen werden, daß sie auch in der wässerigen Lösung des Reaktivs in dieser Form vorhanden ist. Aber der katalytische Prozeß der Fettspaltung ist ja überhaupt noch keineswegs aufgeklärt, ebenso wenig wie viele andere Katalysatorreaktionen. Es liegt nahe, die katalytisch-fettspaltende Wirkung der Sulfosäuren in einer Verdrängung der Fettsäuren aus ihren Glycerinestern entsprechend z. B. den Zirkelgleichungen:

$$3ArSO_3H + C_3H_5O_3(C_{18}H_{35}O)_3 = C_3H_5O_3(SO_2Ar)_3 + 3C_{18}H_{36}O_2$$
$$\text{und } C_3H_5O_3(SO_2Ar)_3 + 3H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 3ArSO_3H$$

zu erblicken. Es wäre dann wohl verständlich, wenn ein Unterschied zwischen den aromatischen Sulfosäuren derart bestände, daß diejenigen Sulfosäuren stärker katalytisch wirken, welche eine höhere Esterifikationskonstante haben. Wenn also, wie ich weiterhin gefunden habe, die 2-Chlortetralin-3-sulfosäure ein viel schwächerer Fettkatalysator ist als die isomere 1-Chlortetralin-4-sulfosäure, so könnte dieser Unterschied in Aziditätsunterschieden dieser beiden Sulfosäuren vielleicht seine Erklärung finden. Aber der oben erwähnte Unterschied zwischen den Präparaten von 1-Chlortetralin-4-sulfosäure aus Salzsäure bzw. aus Benzol kann durch die obige Theorie nicht erklärt werden, wenn nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme gemacht wird, daß die aus Benzol mit einem Mol. Wasser kristallisierende Säure als solche auch in wässeriger Lösung bestehen und eine andere Esterifikationskonstante besitzen sollte als die aus Salzsäure

mit 2 Mol. Wasser kristallisierende Säure. Diese Theorien sind vielleicht durch Verfolgung der Leitfähigkeiten und Esterifikationskonstanten der Sulfosäuren klarzustellen, deren Ausführung aber einer weiteren physikalisch-chemischen Arbeit überlassen werden muß.

Es ist auf Grund von mannigfachen Vorversuchen zu erwarten, daß diese praktischen Anwendungen der so bequem herstellbaren Chlortetraline sich noch vermehren werden und sich somit die Grundlagen, welche in dieser Arbeit für eine Erweiterung der Tetralinchemie gelegt sind, auch noch weiter fruchtbar für Wissenschaft und Technik erweisen werden.

B. Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Monochlortetralin.

In 3960 g = 30 Mol. reines Tetralin werden in einem großen Rührgefäß mit gasdichtem Rührer unter Kühlung und Schutz gegen das Tageslicht 2130 g Chlor eingeleitet. Als Katalysator werden 15 g Eisenfeilspäne und 10 g Blumendraht zugesetzt. Die abgespaltene Salzsäure wird in einer mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen. Nach 20stündigem Einleiten ist die erforderliche Chlormenge aufgenommen worden, was durch Wägen der Bombe und der Vorlage kontrolliert wird. Die Vorlage zeigt eine Gewichtszunahme von 1000 g an, die restlichen, im Rührgefäß verbliebenen 95 g Salzsäure werden durch einstündiges Luftdurchleiten und Durchschütteln des chlorierten Tetralins mit gebranntem Kalk entfernt. Alsdann wird das Chlorierungsprodukt der Destillation bei einem Vakuum von 15 mm unterworfen. Es werden folgende Fraktionen erhalten:

1. 580 g Vorlauf bis 116°. Er enthält 85 Prozent Tetralin und 15 Prozent Monochlortetralin.
2. 3410 g Monochlortetraline zwischen 120—124°.
3. 370 g Dichlortetraline von 146—150°.
4. Im Destillationsgefäß verbleiben
   450 g Rückstand in Form eines stark viskosen Öles, das aus höher chlorierten Tetralinen besteht.

Es sind demnach zirka 12,5 Prozent Tetralin beim Chlorierungsprozeß unangegriffen geblieben, während zirka 12,5 Prozent zu weitgehend chloriert wurden. An Monochlortetralinen werden 70 Prozent oder unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Tetralins 80 Prozent des theoretischen Wertes erhalten.

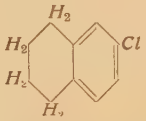
Die Monochlortetralinfraktion, zur nochmaligen Reinigung im Birektifikator destilliert, geht unter 15 mm Druck bei 122

bis 124° über und besitzt das spez. Gewicht 1,133. Monochlortetralin ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Öl, das in Benzol, Alkohol, Äther und Tetralin leicht löslich, in Wasser unlöslich ist. Es gibt beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung kein Chlorsilber, enthält daher das Chlor in aromatischer Bindung.

0,6547 g Chlortetralin gaben 0,5602 g AgCl

Berechnet für: $C_{10}H_{11}Cl$	Gefunden
Cl . . . . . 21,32 %	21,23 %

2. Isolierung von reinem 2-Chlortetralin durch partielle Sulfurierung der Monochlortetraline mit konz. Schwefelsäure.



166,5 g = 1 Mol. des unmittelbar aus Tetralin gewonnenen Gemisches von 1- und 2-Monochlortetralin werden mit 60 g gewöhnlicher konz. Schwefelsäure in einer 1-Liter-Schliffflasche vereinigt und 12 Stunden lang auf einer Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die hierbei sich bildende Emulsion wird nach mehreren Stunden zähflüssig. Bald nach Beendigung des Schüttelprozesses bilden sich zwei Schichten; die obere enthält das von der Schwefelsäure unangegriffene 2-Chlortetralin, die untere Schicht besteht aus Schwefelsäure und der darin gelösten Chlortetralinsulfosäure. Im Scheidetrichter werden beide Schichten voneinander getrennt, und aus der Schwefelsäure kristallisiert nach einiger Zeit eine Säure aus, welche zum überwiegenden Teile aus 1-Chlortetralin-4-sulfosäure besteht.

Die Chlortetralinsulfosäure wird mittels säurebeständigem Filter von der Schwefelsäure abgesaugt und aus konz. Salzsäure umkristallisiert, aus der sie in farblosen, derben Blättchen erscheint. Durch Trocknen im Vakuumexsikkator wird die Chlortetralinsulfosäure von der haftengebliebenen Salzsäure befreit. Die Sulfosäure löst sich sehr leicht im Wasser, zeigt jedoch schwache milchige Trübung infolge geringer Beimengungen von 2-Chlortetralin, die durch Behandeln mit Wasserdampf entfernt werden können. Reine 1-Chlortetralin-4-sulfosäure, welche ich aus dem weiter unten beschriebenen Bariumsalz durch Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure bereitete, kristallisiert aus konz. Salzsäure mit 2 Mol. Kristallwasser aus. Aus Benzol — ungefähr im Ver-

hältnis 1 : 5 — umkristallisiert, weist sie nur 1 Mol. Kristallwasser auf.

0,3534 g aus konz. Salzsäure umkrist. verbrauchen 12,60 ccm n/10 NaOH
0,4077 g aus Benzol umkrist. verbrauchen 15,37 ccm n/10 NaOH.

Berechnet auf Mol. Gew.	$C_{10}H_{11}ClSO_3 + 2H_2O$ 282,5	Gefunden: 280
Berechnet auf Mol. Gew.	$C_{10}H_{11}ClSO_3 + H_2O$ 264,5	Gefunden: 265,2

Das von der Schwefelsäure nicht angegriffene, mit Wasser gewaschene 2-Chlortetralin wird über Calciumchlorid getrocknet und im Birektifikator der Vakuumdestillation unterworfen. Es geht unter 12 mm Druck bei 118,5 ° über und besitzt das spez. Gewicht $D_4^{15} = 1{,}1301$. Erhalten werden 108 g 2-Chlortetralin. Die Reinheit dieses 2-Chlortetralins wurde von Herrn Schoppmeyer durch Vergleichung mit einem Präparat von 2-Chlortetralin, das aus reinem 2-Aminotetralin mittels der Sandmeyerschen Reaktion dargesellt worden war, ermittelt.

Die refraktometrische Untersuchung des durch partielle Sulfurierung der Monochlortetraline gewonnenen 2-Chlortetralins lieferte folgende Werte:

$D_4^{15} = 1{,}1301$ $t = 25{,}8^0$ Prisma IIc
$n_\alpha = 1{,}55166$; $n_D = 1{,}55662$; $n_\beta = 1{,}57014$.

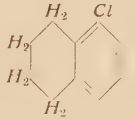
Berechnet für	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
$C_{10}H_{11}Cl$	47,14	47,45	1,02
Gefunden	47,07	47,42	1,29
EM	— 0,07	— 0,03	+ 0,27
EΣ	— 0,04	— 0,02	+ 26 %

Das aus 2-Aminotetralin dargestellte 2-Chlortetralin vom spez. Gewicht $D_4^{15,5} = 1{,}1301$ siedet bei 118—119 ° und ergab folgende refraktometrischen Daten:

$t = 25{,}4^0$ Prisma IIc
$n_\alpha = 1{,}55388$ $n_D = 1{,}55882$ $n_\beta = 1{,}57079$

Berechnet für	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
$C_{10}H_{11}Cl$	47,14	47,45	1,02
Gefunden	47,22	47,57	1,19
EM	+ 0,08	+ 0,12	+ 0,17
EΣ	+ 0,05	+ 0,07	+ 17 %

3. Darstellung von reinem 1-Chlortetralin aus 1-Chlortetralin-4-sulfosäure.



70 g durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser gereinigtes Magnesiumsalz der 1-Chlortetralin-4-sulfosäure $(C_{10}H_{10}ClSO_3)_2Mg + 2H_2O$ (dessen Darstellung s. u.) werden mit 40 g 72prozentiger Schwefelsäure gut vermischt, in einem Ölbad auf 180—200° erhitzt und überhitzter Wasserdampf von 200° hindurchgeleitet. Die Spaltung des Salzes in 1-Chlortetralin und Schwefelsäure setzt momentan ein und das 1-Chlortetralin geht mit dem Wasserdampf über. Nach 4stündigem Dampfdurchleiten kommen nur noch unbedeutende Mengen 1-Chlortetralin über und der Prozeß wird abgebrochen. Im Scheidetrichter wird das schwerere 1-Chlortetralin vom Wasser getrennt, die im Wasser emulgierten Reste werden mit Benzol aufgenommen und mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Abdestillieren des Benzols verbleiben 32 g 1-Chlortetralin = 80 Prozent der Theorie, die der Vakuumdestillation unterworfen werden. Unter 12 mm Druck geht bei 118—119° das 1-Chlortetralin als farbloses, das Licht stark brechendes Öl über. Sein spez. Gewicht wurde zu $d_4^{14} = 1{,}1372$ gefunden. Die refraktometrische Untersuchung des 1-Chlortetralins lieferte folgende Werte:

$D_4^{14} = 1{,}1372$ $t = 13^0$ Prisma IIc

$n_\alpha = 1{,}56029$; $n_D = 1{,}56509$; $n_\beta = 1{,}57729$; $n_\gamma = 1{,}58789$.

Berechnet für . . .	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_{10}H_{11}Cl\overline{F}_3$	47,14	47,45	1,02	1,65
Gefunden	47,36	47,69	1,18	1,90
EM	+ 0,22	+ 0,24	+ 0,16	+ 0,25
EΣ	+ 0,13	+ 0,15	+ 16%	+ 15%

Herr Professor von Auwers (Marburg) hatte die Freundlichkeit, eine ihm übersandte Probe dieses selben 1-Chlortetralins auf seine refraktometrischen Daten hin zu prüfen und fand folgende Werte:

$d_4^{15,5} = 1{,}1359$ $t = 15{,}5^0$ Prisma IIc

$n_\alpha = 1{,}55877$; $n_D = 1{,}56374$; $n_\beta = 1{,}57574$; $n_\gamma = 1{,}58643$.

Berechnet für . . .	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_{10}H_{11}Cl\overline{F}_3$	47,14	47,45	1,02	1,65
Gefunden	47,32	47,67	1,18	1,92
EM	+ 0,18	+ 0,22	+ 0,16	+ 0,27
EΣ	+ 0,11	+ 0,13	+ 16%	+ 16%

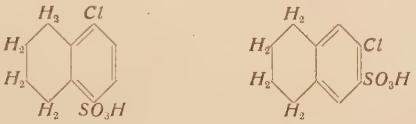
Das aus 1-Aminotetralin durch Sandmeyersche Reaktion hergestellte 1-Chlortetralin siedet bei 118 °, besitzt spez. Gewicht, $d_4^{15} = 1{,}1383$ und lieferte folgende refraktometrischen Werte:

$d_4^{15} = 1{,}1383$ $t = 12{,}8^0$ Prisma IIc

$n_\alpha = 1{,}55953$; $n_D = 1{,}56423$; $n_\beta = 1{,}57649$; $n_\gamma = 1{,}58712$.

Berechnet für . . .	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_{10}H_{11}Cl$	47,14	47,45	1,02	1,65
Gefunden	47,28	47,61	1,17	1,90
DM	+ 0,14	+ 0,16	+ 0,15	+ 0,25
Eℰ	+ 0,08	+ 0,10	+ 15%	+ 15%

4. Vollständige Sulfurierung des Chlortetralingemisches und Trennung der 1,4- und 2,3-Chlortetralinsulfosäuren voneinander.



166,5 g = 1 Mol. Monochlortetralingemisch werden mit 180 g 6 Prozent freies SO_3 enthaltender Schwefelsäure unter kräftigem Rühren portionsweise innerhalb zwei Stunden versetzt. Die Menge der Schwefelsäure ist so berechnet, daß nach beendeter Sulfurierung eine zirka 80prozentige Schwefelsäure übrig bleibt. Bei der Sulfurierung tritt Selbsterwärmung bis 60 ° ein und nach Beendigung des Eintragens der Schwefelsäure zeigt eine entnommene Probe bei Verdünnen mit viel Wasser keine Trübung durch unverändertes Chlortetralin an. Im Scheidetrichter wird die Sulfosäure durch Zugabe von 90 g Eis zur Ausscheidung gebracht; unter der Sulfosäure setzt sich die unverbrauchte Schwefelsäure allmählich ab. Durch Erwärmen des Scheidetrichters auf zirka 80 ° wird die Abscheidung der Schwefelsäure möglichst vervollständigt. Es können 170 g Schwefelsäure abgelassen werden, doch enthalten sie noch immer etwas Chlortetralinsulfosäure gelöst, die sich erst nach einiger Zeit auf der Schwefelsäure absetzt und abgepreßt werden kann.

Eine vollständige Trennung der 1,4- und 2,3-Chlortetralinsulfosäuren aus dem Sulfosäuregemisch wurde sowohl durch Behandlung dieses Gemisches mit warmem Benzol, als auch durch Darstellung der Magnesiumsalze beider Sulfosäuren und fraktionierte Kristallisation derselben erzielt.

1. 30 g lufttrockenes Chlortetralinsulfosäuregemisch werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben unter

Rühren mit 150 ccm Benzol bei 60—70 ° auf dem Wasserbade digeriert. Nach drei Stunden wird der Prozeß abgebrochen, die Benzollösung von dem ungelösten Rückstand abfiltriert und dieser mit Benzol nachgewaschen. Ungelöst geblieben sind 20,5 g, die aus reiner 2-Chlortetralin-3-sulfosäure bestehen und einen Schmelzpunkt von 127—128 ° aufweisen. Aus der Benzollösung scheidet sich beim Erkalten die 1-Chlortetralin-4-sulfosäure in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 80—81 ° ab. An 1-Chlortetralin-4-sulfosäure werden 6,5 g gewonnen.

2. Das durch den vorher beschriebenen Sulfurierungsprozeß erhaltene Chlortetralinsulfosäuregemisch wird in zwei Liter Wasser gelöst. Diese Lösung wird aufgekocht und in der Siedehitze mit Magnesiumoxyd neutralisiert. Bei der Neutralisation fällt der weitaus größte Teil der gebildeten 1-Chlortetralin-4-sulfosäure als Magnesiumsalz aus und wird bei zirka 60 ° abgenutscht. Im Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Magnesiumsalz der 2-Chlortetralin-3-sulfosäure in farblosen Blättchen aus.

Nach dem Abnutschen dieses letzteren Salzes wird die Mutterlauge auf die Hälfte eingeengt. Das hierbei zur Ausscheidung gebrachte Salz besteht zum größten Teil aus 2-Chlortetralin-3-sulfosaurem Magnesium, enthält jedoch noch geringe Mengen von 1-Chlortetralin-4-sulfosaurem Magnesium. Dieses Salzgemisch wird deshalb mit der 10fachen Menge Wasser aufgekocht: Das 1-Chlortetralin-4-sulfosaure Salz bleibt ungelöst, während aus der Lösung durch weitgehendes Einengen reines 2-Chlortetralin-3-sulfosaures Magnesium gewonnen wird.

Bei der Sulfurierung wurden erhalten:

81 g 1-Chlortetralin-4-sulfosaures Magnesium,
198 g 2-Chlortetralin-3-sulfosaures Magnesium.

6 Prozent des 2-Chlortetralin-3-sulfosauren Magnesiums können aus der stark magnesiumsulfathaltigen Mutterlauge nicht mehr isoliert werden.

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, daß das Monochlortetralingemisch aus rund 30 Prozent 1-Chlortetralin und rund 70 Prozent 2-Chlortetralin besteht.

Aus dem Magnesiumsalz wurde die freie 2-Chlortetralin-3-sulfosäure auf folgendem Wege gewonnen:

14 g 2-Chlortetralin-3-sulfosaures Magnesium werden in 200 ccm Wasser heiß gelöst und mit 50 ccm heißer Bariumchloridlösung versetzt. Das Bariumsalz kristallisiert zum größten Teil schon in der Wärme, vollständiger beim Abkühlen aus, da es in Wasser viel schwerer löslich ist als das Magnesiumsalz. 10,5 g Bariumsalz werden mit 100 ccm 2 n-Schwefelsäure

in der Wärme etwa eine Stunde digeriert, bis der Niederschlag frei von organischer Substanz ist. Die abgesogene Sulfosäurelösung wird im Vakuum eingeengt und aus konz. Salzsäure umkristallisiert, aus der sie sich in farblosen Blättchen mit 2 Mol. Kristallwasser vom Schmelzpunkt 130—131 ° ausscheidet. Erhalten werden 4,2 g 2-Chlortetralin-3-sulfosäure. In Chloroform ist die 2-Chlortetralin-3-sulfosäure weniger als 1 : 40 löslich, in Benzol praktisch unlöslich:

0,3180 g aus konz. Salzsäure umkristallisiert verbrauchen 11,22 n/10NaOH

Berechnet auf . .	$C_{10}H_{11}ClSO_3 + 2H_2O$	Gefunden
Mol.-Gewicht . . .	282,5	283,4

5. Die Salze der 1-Chlortetralin-4-sulfosäure und der 2-Chlortetralin-3-sulfosäure.

Das Magnesiumsalz der 1-Chlortetralin-4-sulfosäure ist in kochendem Wasser im Verhältnis 1 : 40 löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in derben, farblosen Blättchen aus; es enthält 2 Mol. Kristallwasser. Durch Kochen mit einer äquivalenten Menge Natriumkarbonat kann man das Magnesiumsalz in das in Wasser leichter lösliche (1 : 5) Natriumsalz umwandeln, das beim langsamen Abkühlen sich in besonders gut ausgebildeten Kristallen abscheidet. Das Natriumsalz kristallisiert gleichfalls mit 2 Mol. Kristallwasser. Das Bariumsalz (s. o.) ist in Wasser sehr schwer löslich, desgleichen das Bleisalz (1 : 140). Silbernitratlösung fällt die wässerige Lösung der reinen 1-Chlortetralin-4-sulfosäure als schwer lösliches Silbersalz, das aus heißem Wasser in farblosen Nadeln erhalten wird. Es kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser.

0,4098 g Mg-Salz gaben bei 130° 0,0274 g H_2O
1,7944 g Na-Salz „ „ 130° 0,2226 g H_2O
0,4600 g Ag-Salz „ „ 125° 0,0234 g H_2O

Berechnet für		Gefunden
$(C_{10}H_{10}ClSO_3)_2Mg + 2H_2O$	6,53 %	6,64 % H_2O
$C_{10}H_{10}ClSO_3Na + 2H_2O$	11,84 %	12,40 % H_2O
$C_{10}H_{10}ClSO_3Ag + H_2O$	4,85 %	5,09 % H_2O

0,1858 g Na-Salz gaben 0,0486 g Na_2SO_4
0,2810 g Ag-Salz „ 0,0852 g Ag

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_{10}ClSO_3Na$	8,56 % Na	8,47 % Na
$C_{10}H_{10}ClSO_3Ag$	30,42 % Ag	30,32 % Ag

Die Salze der 2-Chlortetralin-3-sulfosäure sind durchweg im Wasser leichter löslich als die entsprechenden Salze der 1-Chlortetralin-4-sulfosäure. Natrium- und Magnesiumsalz kristallisieren in kleinen, farblosen Blättchen, und zwar das Natriumsalz mit 2 Mol. Kristallwasser, das Magnesiumsalz mit

7 Mol. Kristallwasser. Mit Silbernitrat liefert die freie 2-Chlortetralin-3-sulfosäure kein schwer lösliches Silbersalz (charakteristischer Unterschied der beiden Säuren). Das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich, das Bariumsalz sehr schwer löslich, wenngleich auch etwas leichter als die Salze der 1-Chlortetralin-4-sulfosäure.

Löslichkeiten in heißem Wasser:

Natriumsalz 1 : 3; Magnesiumsalz 1 : 5—6
Bleisalz 1 : 40;

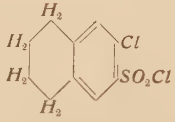
0,6878 g Mg-Salz verloren bei 130° 0,1294 g H_2O
0,2473 g Na-Salz „ „ 130° 0,0290 g H_2O

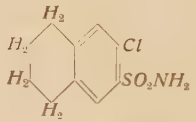
	Berechnet für		Gefunden
$(C_{10}H_{10}ClSO_3)_2$	Mg + $7H_2O$	19,65 %	18,81 % H_2O
$C_{10}H_{10}ClSO_3$	Na + $2H_2O$	11,84 %	11,73 % H_2O

0,1940 g Mg-Salz gaben 0,0424 g $Mg_2P_2O_7$

Berechnet für	$(C_{10}H_{10}ClSO_3)_2Mg$	Gefunden
Mg	4,66 %	4,77 %

6. Darstellung des Sulfochlorids und Sulfamids der 2-Chlortetralin-3-sulfosäure.





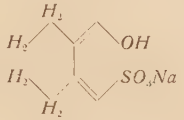
3,5 g gut getrocknetes Na-Salz der 2-Chlortetralin-3-sulfosäure werden mit 2,1 g PCl_5 in einem Rundkölbchen unter Luftabschluß mittels Chlorcalcium kräftig geschüttelt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion setzt langsam ein und erst nach zweistündigem Erwärmen ist vollständige Verflüssigung eingetreten. Darauf werden circa 50 g Eis zugesetzt und gründlich digeriert, doch scheidet sich das gebildete 2-Chlortetralin-3-sulfochlorid ölig ab, ohne fest zu werden. Deshalb erfolgt Aufnahme mit Äther, mehrfaches Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers. Hierbei verbleiben als Kolbenrückstand 2,9 g 2-Chlortetralin-3-sulfochlorid, die keine Neigung zur Kristallisation zeigen.

Das Sulfochlorid wird deshalb, um durch möglichst quantitatives Isolieren eines gut schmelzenden Abkömmlings die Reinheit der Säure noch besonders zu erweisen, mit 14prozentigem Ammoniak digeriert und so in das 2-Chlortetralin-3-sulfamid umgewandelt.

Ausbeute 2,5 g. Das noch etwas schmierige Produkt wird aus 40prozentiger Essigsäure umkristallisiert, abgesaugt und

mit Alkohol nachgewaschen, hierbei geht ein Teil in Lösung. An reinem 2-Chlortetralin-3-sulfamid werden 1,3 g erhalten; eine Probe hiervon schmilzt bei 193—194 °. Aus dem Alkoholwaschwasser werden noch 0,7 g 2-Chlortetralin-3-sulfamid isoliert, die den gleichen Schmelzpunkt zeigen.

7. Darstellung von 2-Tetralol-3-sulfosaurem Natrium.



152 g = ½ Mol. an der Luft getrocknetes 2-Chlortetralin-3-sulfosaures Natrium werden mit der vierfachen Menge circa 15prozentiger Natronlauge (550 ccm Wasser und 80 g festes NaOH) gut verrührt und im Autoklaven unter Zugabe von 3 g Kupferspänen als Katalysator 12 Stunden lang auf 175—180 ° erhitzt. Nach dem Erkalten des Autoklaven auf circa 70 ° wurde er geöffnet. Ein Teil des entstandenen 2-Tetralol-3-sulfosauren Natriums hatte sich bereits abgeschieden. Das Salz wurde abgenutscht und wog nach dem Trocknen 49,6 g.

Von dem ausgeschiedenen Salz und dem Filtrat wurden Bestimmungen des bei der Umsetzung abgespaltenen Chlors gemacht und zusammen 100 Prozent der Theorie gefunden.

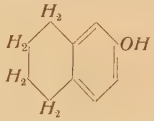
Das Filtrat wird mit konz. Salzsäure neutralisiert und soweit eingeengt, bis es nahezu eine 30prozentige Kochsalzlösung bildet. Beim Erkalten scheidet sich der Hauptteil des durch Verunreinigungen aus dem Autoklaven braun gefärbten 2-Tetralol-3-sulfosaurem Natriums ab = 73 g. Mithin betrug die Gesamtausbeute 122,6 g, d. i. 98 Prozent der Theorie. Das gesamte 2-Tetralol-3-sulfosaure Natrium wird in der zwölffachen Menge Wasser gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten fällt es in weißen Blättchen aus; es kristallisiert ohne Kristallwasser und ist in kochendem Wasser im Verhältnis 1 : 10 löslich. In konz. Salzsäure ist es schwerer löslich und kann aus 50prozentiger Salzsäure gut umkristallisiert werden. Mit Bariumchlorid setzt es sich zu einem schwer löslichen, gut kristallisierenden Bariumsalz um.

2-Tetralol-3-sulfosaures Natrium bzw. Barium gibt mit Eisenchloridlösung indigoblaue Färbung.

0,1842 g	Na-Salz gaben 0,0524 g	Na_2SO_4
Ber. für	$C_{10}H_{11}O_4SNa$	Gefunden
Na	9,20 %	9,21 %

Die Identität dieser Säure mit der aus 2-Tetralol mit Schwefelsäure erhaltenen[13]) ist nach diesen Angaben bereits erwiesen, z. B. liefert das Natriumsalz der Sulfosäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure unter Abspaltung von Schwefelsäure glatt das bekannte 1,3-Dinitro-2-tetralol[14]), so daß die Struktur des 2-Tetralol-3-sulfosauren Natriums, die Struktur der 2-Chlortetralin-3-sulfosäure und somit auch des entsprechenden 2-Chlortetralins bewiesen ist.

8. Darstellung von 2-Tetralol aus 2-Tetralol-3-sulfosaurem Natrium.



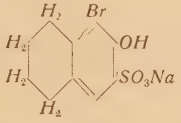
12,5 g = $^1/_{20}$ Mol. gut getrocknetes 2-Tetralol-3-sulfosaures Natrium werden mit 125 g Salzsäure, die aus einem Gemisch gleicher Gewichtsteile konzentrierter und rauchender Salzsäure dargestellt ist, 9 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Wegen der geringen Löslichkeit des Natriumsalzes der 2-Tetralol-3-Sulfosäure tritt starkes Stoßen der Substanz beim Beginn des Kochens auf. Die Spaltung des Salzes in 2-Tetralol und Schwefelsäure setzt nach kurzem Kochen ein. Nach Beendigung der Spaltung wird die auf der Salzsäure schwimmende Schicht des öligen 2-Tetralols mit Benzol aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und das Benzol durch Destillation entfernt. Im Kolben verbleibt ein Rückstand von 7,2 g, der der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Unter 17 mm Druck destillierte das 2-Tetralol bei 154—155 ° und erstarrte sehr schnell in der Vorlage. Ausbeute an destilliertem Produkt 6,6 g, d. i. 90 Prozent der Theorie. Eine Probe des 2-Tetralols wurde zur Bestimmung des Schmelzpunktes benutzt; das Produkt zeigte scharfen Schmelzpunkt von 61,5—62,5 °, was den Angaben in der Literatur entspricht.[15])

Die von dem 2-Tetralol durch Ausschütteln mit Benzol befreite Salzsäure wurde zur quantitativen Bestimmung der abgespaltenen Schwefelsäure verwendet, welche zu 96 Prozent der Theorie gefunden wurde.

---

[13]) Ann. d. Ch. **426**, 122.
[14]) Ann. d. Ch. **426**, 142.
[15]) Ann. d. Ch. **426**, 120.

9. Darstellung von 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosaurem Natrium.

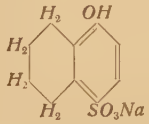


50 g = $^1/_5$ Mol. des Natriumsalzes der 2-Tetralol-3-sulfosäure werden in einem Rundkolben in 430 ccm Wasser suspendiert und unter Rühren und Kühlen mit einer Lösung von 32 g Brom[16]) in 170 ccm konz. Salzsäure aus einem Scheidetrichter tropfenweise versetzt. Die Entfärbung des Broms tritt sofort ein. Das 2-Tetralol-3-sulfosaure Natrium geht allmählich ganz in Lösung, gegen Ende der Bromzugabe scheiden sich geringe Mengen 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosaures Natrium ab. Durch Neutralisation mit Natriumkarbonat wird der größte Teil des 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosauren Natriums zur Ausscheidung gebracht. Erhalten werden 63 g.

Durch Kochsalzlösung wird aus der Mutterlauge der Rest des Salzes = 10 g ausgesalzen. Dieses so in einer Menge von insgesamt 73 g erhaltene Salz ist aber nicht ganz rein, denn beim Umkristallisieren aus Wasser zur Reinigung entsteht eine milchige Trübung und am Boden des Gefäßes setzen sich geringe Mengen Öl ab. Dieses Öl ist 1,3-Dibrom-2-tetralol, das durch geringe Überbromierung entstanden ist und vom 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosauren Natrium in Lösung gehalten wurde.

Durch Nitrierung in verdünnter Schwefelsäure wird eine Probe des 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosauren Natriums in 1-Brom-3-nitro-2-tetralol übergeführt; dieses schmilzt bei 129 ° und ergibt gleichen Mischschmelzpunkt mit einer Probe von 1-Brom-3-nitro-2-tetralol, das durch Sulfurierung, Bromierung und Nitrierung aus 2-Tetralol dargestellt war und dessen Struktur schon früher bewiesen wurde.[17])

10. Darstellung von 1-Tetralol-4-sulfosaurem Na.



[16]) Statt freiem Brom kann zweckmäßig ein Gemisch von 2 Mol. NaBr und 1 Mol. NaO_3Br verwendet werden zur Erzielung einer vollkommenen Ausnutzung des Broms.

[17]) Ann. d. Ch. **426**, 125—126.

Die Umwandlung des 1-Chlortetralin-4-sulfosauren Natriums in das entsprechende tetralol-sulfosaure Natrium erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des 2-Tetralol-3-sulfosauren Natriums aus 2-Chlortetralin-3-sulfosaurem Natrium. Bei 210° war schon nach vierstündigem Erhitzen die Umsetzung vollendet. Während sich das 2-Tetralol-3-sulfosaure Natrium im Autoklaven zum Teil ausgeschieden hatte, findet sich das 1-Tetralol-4-sulfosaure Natrium gelöst vor. Ein aliquoter Teil wurde zur Bestimmung des abgespaltenen Chlors verwendet und ergab 99,8 Prozent der Theorie.

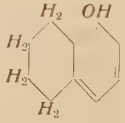
Die Lösung des 1-Tetralol-4-sulfosauren Natriums wird von den Kupferspänen abfiltriert, mehrere Stunden mit Tierkohle gekocht und dann eingeengt. 76 g 1-Chlortetralin-4-sulfosaures Natrium (0,25 Mol.) ergaben 62 g 1-Tetralol-4-sulfosaures Natrium, d. i. 93 Prozent der Theorie. Das Natriumsalz kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser. Das Bariumsalz ist in Wasser im Vergleich zum Bariumsalz der 2-Tetralol-3-sulfosäure noch leichter löslich (1 : 4) als das Natriumsalz und kristallisiert in farblosen Blättchen mit 3 Mol. Kristallwasser.

0,5424 g Na-Salz verloren bei 130° 0,0347 g H_2O
0,4704 g Ba-Salz „ „ 130° 0,0400 g H_2O
0,3790 g Na-Salz gaben 0,1095 g Na_2SO_4
0,3046 g Ba-Salz „ 0,1220 g $BaSO_4$

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_{11}O_4SNa + H_2O$	6,7% H_2O	6,38% H_2O
$C_{10}H_{11}O_4SNa$	9,2% Na	9,36% Na
$(C_{10}H_{11}O_4S)_2Ba + 3H_2O$	8,37% H_2O	8,50% H_2O
$(C_{10}H_{11}O_4S)_2Ba$	23,18% Ba	23,35% Ba

Die Struktur dieses Salzes wurde noch bewiesen durch Umwandlung in das bekannte 2-Nitro-1-tetralol-4-sulfosaure Natrium.[18])

11. Darstellung von 1-Tetralol aus 1-Tetralol-4-sulfosaurem Natrium.

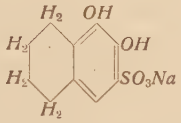


12,5 g 1-Tetralol-4-sulfosaures Natrium wurden mit 125 g zur Hälfte aus konz., zur Hälfte aus rauchender Salzsäure bestehenden Mischung am Rückflußkühler gekocht. Bereits

[18]) Journ. of Chem. Soc. **113**, 967.

nach sechs Stunden war die Abspaltung der Schwefelsäure, wie durch quantitative Bestimmung festgestellt wurde, zu 98 Prozent vollendet und die Aufarbeitung geschah in gleicher Weise wie bei dem unter 8 beschriebenen 2-Tetralol. Nach Entfernen des Benzols wurden 7,1 g rohes 1-Tetralol erhalten, das bei der Vakuumdestillation unter 14 mm Druck bei 147° siedete. An reinem dest. 1-Tetralol wurden 6,5 g, d. i. 88 Prozent der Theorie, erhalten, die einen Schmelzpunkt von 68—69° in Übereinstimmung mit den Angaben von G. Schroeter[19]) haben.

12. Darstellung von 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosaurem Natrium durch Hydrolyse des Na-Salzes der 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure.



Wenn bei der Hydrolyse des Natriumsalzes der 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure mit Natronlauge die Einwirkung zu energisch und bei zu hoher Temperatur erfolgt, so tritt unter teilweiser Verharzung auch Abspaltung der Sulfogruppe ein, und es wird, wenngleich in unbefriedigender Ausbeute, 1,2-Dioxytetralin selber erhalten. Glatt vollzieht sich die Hydrolyse des 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosauren Na zu 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosaurem Natrium, wenn folgendermaßen gearbeitet wird:

38 g = 1/10 Mol. lufttrockenes 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosaures Natrium wurden mit 16 g NaOH in 15prozentiger Lösung unter Zugabe von etwas Kupferwolle im Autoklaven bei 140° hydrolisiert. Nach vier Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Beim Öffnen des Autoklaven findet sich eine dunkelbraun gefärbte Lösung vor. Eine Probe von 2 ccm ergab nach Ansäuern bei der Fällung mit Silbernitrat, daß 97 Prozent der berechneten Menge Brom als Bromnatrium abgespalten war. Die Hauptmenge wurde mit konz. Salzsäure langsam angesäuert. Es trat nur ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure auf, auch entstand kein Niederschlag. Durch Aussalzen mit konz. Kochsalzlösung wurden 26,3 g 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosaures Natrium in kleinen, durch Verunreinigungen rötlich gefärbten Kristallen ausgefällt. Das Salz wurde aus

[19]) Ann. d. Ch. **426**, 152.

Wasser, in dem es im Verhältnis 1 : 3 löslich ist, umkristallisiert. Auch in Alkohol ist das 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosaure Natrium in der Hitze gut löslich.

Aus Wasser kristallisiert das 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosaure Natrium mit 1 Mol. Kristallwasser. Es gibt mit Eisenchloridlösung die für die Brenzkatechinstellung der Phenolgruppen charakteristische grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetatlösung in tiefes Indigoblau übergeht.

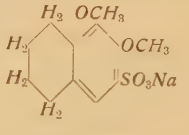
0,3503 g Na-Salz verloren bei 130° 0,0226 g H_2O
0,1656 g Na-Salz gaben 0,0446 g Na_2SO_4

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_{11}O_5SNa + H_2O$	6,3 % H_2O	6,4 % H_2O
$C_{10}H_{11}O_5SNa$	8,64 % Na	8,72 % Na

Durch Kochen mit Salzsäure wird die Sulfogruppe als Schwefelsäure abgespalten (s. weiter u. 15).

Wird die Lösung von 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosaurem Natrium in verdünnter Schwefelsäure mit Salpetersäure versetzt, so tritt bei gelindem Erwärmen (circa 70°) Reaktion unter anscheinender Abspaltung von Schwefelsäure und Abscheidung eines gelben, harzigen Körpers ein. Es gelang mir aber nicht, ein hierbei vermutlich zunächst gebildetes 1,2-Dioxynitrotetralin in reinem Zustand zu isolieren, wahrscheinlich ist dieser Körper sehr leicht weiter veränderlich.

13. Darstellung von 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosaurem Natrium.



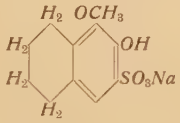
11,4 g = $^4/_{10}$ Mol. lufttrockenes 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosaures Natrium werden in 50 ccm Wasser gelöst und abwechselnd mit 11 g Dimethylsulfat und 3,5 g NaOH in 10 ccm Wasser versetzt, dabei dauernd kräftig geschüttelt. Die wässerige Lösung des 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosauren Natriums färbt sich beim Zufließen der Natronlauge momentan stark dunkel; das Dimethylsulfat wird allmählich beim Schütteln aufgenommen und durch die hierdurch bewirkte Selbsterwärmung steigt die Temperatur im Laufe der Reaktion auf 40°. Nach Beendigung der Methylierung wird die Lösung zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats ½ Stunde auf circa 60° auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich nur geringe Mengen des gebildeten 1,2-Dimeth-

oxytetralin-3-sulfosauren Natriums aus. Die Lösung wird daher auf circa $^2/_3$ der Flüssigkeitsmenge eingeengt, worauf die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem festen Kristallbrei erstarrt, der abgesaugt wird. Ausbeute 8,6 g.

Aus der Mutterlauge werden auf Zusatz von konz. Kochsalzlösung weitere 4,2 g Substanz gewonnen, die jedoch mit Kochsalz verunreinigt sind.

Die Hauptausbeute von 8,6 g wird mit 40 ccm abs. Alkohol aufgekocht, wobei 5,3 g ungelöst zurückbleiben, während sich aus der alkoholischen Lösung weitere 1,5 g 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosaures Natrium beim Erkalten in blätterigen Kristallen ausscheiden. Die durch Aussalzen der Hauptmutterlauge erhaltenen 4,2 g werden in gleicher Weise mit Alkohol behandelt. Es werden dabei 2,2 g 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosaures Natrium erhalten, so daß insgesamt 9 g dieses Salzes gewonnen wurden.

Beim Einengen der alkoholischen Mutterlauge werden noch 1,3 g eines Salzes isoliert, das mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung tiefe Blaufärbung ergab, während das 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosaure Natrium mit Eisenchlorid keine Färbung gibt. Wie sich später ergab, ist dieses Salz als 1-Methoxy-2-oxytetralin-3-sulfosaures Natrium anzusprechen,



welches sich durch partielle Methylierung des 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosauren Natriums gebildet hat.

Das Natriumsalz der 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosäure ist in kochendem Wasser im Verhältnis 1 : 4 löslich, in Alkohol etwas schwerer. Aus Wasser umkristallisiert fällt es in farblosen Blättchen mit 1 Mol. Kristallwasser aus. Das Barium-, Magnesium- und Eisensalz konnten wegen ihrer größeren Löslichkeit im Wasser durch doppelte Umsetzung nicht erhalten werden.

Die Analyse des wasserhaltigen Natriumsalzes der 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosäure gab folgende Resultate:

0,3614 g verloren bei 170° 0,0192 g H_2O.
0,1442 g gaben 0,2592 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.

Ber. für		Gefunden
$C_{12}H_{15}O_5SNa + H_2O$ . .	5,76 %	5,31 % H_2O
$C_{12}H_{15}O_5SNa$	48,98 % C	49,03 % C
	5,10 % H	5,41 % H

14. Darstellung von 1-Methoxy-2-oxytetralin-3-sulfosaurem Natrium durch Hydrolyse aus 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosaurem Natrium.

12,5 g = $^4/_{10}$ Mol. 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosaures Natrium werden im Autoklaven mit 140 ccm 20prozentiger Natronlauge erhitzt. Unterhalb 200° findet keine Einwirkung von Natronlauge auf das 1,2-Dimethoxytetralin-3-sulfosaure Natrium, selbst während mehrerer Stunden, statt. Wird die Temperatur jedoch auf 200—210° gesteigert, so erfolgt die Abspaltung einer Methoxylgruppe bereits innerhalb zwei Stunden, denn eine entnommene neutralisierte Probe lieferte auf Zusatz von Eisenchloridlösung eine tiefblaue Färbung. Nach Neutralisation der alkalischen Lösung, aus der bereits ein Teil des entstandenen 1-Methoxy-2-oxytetralin-3-sulfosauren Natriums ausgefallen war, wird das Salz abgesaugt. Ausbeute 10 g. Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden aus diesen 10 g Rohprodukt 9 g reines Salz in farblosen Nadeln erhalten (77 Prozent der Theorie).

Das Natriumsalz der 1-Methoxy-2-oxytetralin-3-sulfosäure ist in kochendem Wasser im Verhältnis 1 : 5, in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich; es kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser aus.

0,4282 g Na-Salz verloren bei 140° 0,0254 g H_2O

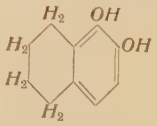
Ber. für $C_{11}H_{13}O_5SNa + H_2O$		Gefunden
H_2O	6,16%	5,93%

0,1806 g Na-Salz gaben 0,3131 g CO_2 und 0,0756 g H_2O
0,2957 g Na-Salz gaben 0,0748 g Na_2SO_4

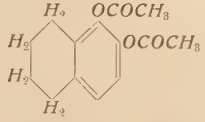
Ber. für $C_{11}H_{13}O_5SNa$		Gefunden
C	47,14%	47,29%
H	4,64%	4,69%
Na	8,21%	8,18%

Durch Acetylieren des trockenen Salzes mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure wurde ein Acetylprodukt erhalten, das mit Eisenchloridlösung keine Blaufärbung mehr gab; dieses Salz wurde jedoch nicht näher untersucht.

15. Darstellung von 1,2-Dioxytetralin aus 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosaurem Natrium.



Wie schon oben (12) erwähnt wurde, erhält man bei der alkalischen Hydrolyse des 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosauren Natriums, wenn die Temperatur zu hoch gesteigert wird, in unglatter Reaktion infolge teilweiser Abspaltung der Sulfogruppe unmittelbar 1,2-Dioxytetralin, welches in diesem Falle zur Reinigung in das Diacetylderivat übergeführt wurde.



Nach Destillation unter vermindertem Druck und Umkristallisieren aus Alkohol erscheint dieses 1,2-Diacetoxytetralin in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97 °.

0,2266 g gaben 0,5651 g CO_2 und 0,1358 g H_2O.

Ber. für	$C_{14}H_{16}O_4$	Gefunden
C	67,74 %	68,00 %
H	6,45 %	6,70 %

Zur Verseifung wurden 4,5 g dieses 1,2-Diacetoxytetralins mit 20 ccm 2 n Schwefelsäure am Rückflußkühler einige Stunden gekocht, bis eine entnommene Probe in Natronlauge restlos löslich war. Das Gemisch wurde mit Benzol ausgeschüttelt und die wässerige Lösung abgelassen. Nach dem Waschen der Benzollösung mit Wasser wird sie mit Calciumchlorid getrocknet und das Benzol abdestilliert. Bei der Vakuumdestillation geht das 1,2-Dioxytetralin bei 160 ° über und erstarrt nach einigem Reiben mit dem Glasstab in der Vorlage.

Besser eignet sich zur Darstellung von 1,2-Dioxytetralin die Spaltung des sulfosauren Salzes mit Salzsäure:

14,2 g = $^5/_{100}$ Mol. 1,2-Dioxytetralin-3-sulfosaures Natrium werden mit 142 ccm Salzsäure, die aus einem Gemisch gleicher Teile konz. und rauchender Salzsäure dargestellt ist, sieben Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Schwefelsäureabspaltung setzt bald nach Beginn des Kochens ein, geht aber gegen Schluß der Reaktion nur langsam vor sich. Infolge der langen Einwirkung der konz. Salzsäure treten geringe Verharzungen des gebildeten 1,2-Dioxytetralins ein. Die Bariumbestimmung der abgespaltenen Schwefelsäure gibt 97 Prozent Bariumsulfat der Theorie.

Das in der Salzsäure sich ölig absetzende 1,2-Dioxytetralin wird mit Benzol aufgenommen, die Benzollösung mehrfach mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach der Abdestillation des Benzols verbleiben 6 g = 75 Prozent der Theorie an rotgefärbtem Öl im Kolben zurück und werden der Vakuumdestillation unterworfen. Unter 12 mm Druck

gehen bei 158—160 ° 5,6 g 1,2-Dioxytetralin über, die in der Vorlage zu einer festen, farblosen Kristallmasse erstarren.

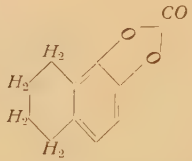
Das 1,2-Dioxytetralin ist in Alkohol sehr leicht, schwerer in heißem Wasser löslich, aus dem es beim Erkalten in farblosen Blättchen erhalten wird. Am besten wird es aus Ligroin umkristallisiert, aus dem es sich in langen, dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 69—70 ° abscheidet. In alkalischer Lösung färbt sich das 1,2-Dioxytetralin bei Luftzutritt dunkelbraun. Mit Eisenchlorid in alkoholischer, nicht jedoch in wässeriger Lösung, gibt es die für die Brenzkatechinstellung der Phenolgruppen charakteristische grüne Färbung, die mit Natriumacetat in eine tintenblaue Färbung umschlägt.

Die Analyse des 1,2-Dioxytetralins lieferte folgende Werte:

0,1650 g 1,2-Dioxytetralin gaben 0,4422 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.

Ber. für . . . . $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden
C . . . . . 73,17 %	73,09 %
H . . . . . 7,31 %	7,34 %

16. Darstellung des 1,2-Dioxytetralinkarbonats.



4,9 g = $^3/_{100}$ Mol. 1,2-Dioxytetralin werden in 25 ccm Wasser unter Zugabe von 2,8 g festem NaOH, unter Abschluß der Luft durch Stickstoffatmosphäre, gelöst. Bei guter Kühlung und kräftigem Schütteln werden aus einem Scheidetrichter 18 g circa 30 % Phosgen enthaltende Toluollösung rasch zutropfen gelassen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein farbloser, kristalliner Körper ab, der abgesogen und mit Wasser gewaschen wird. Ausbeute 3,6 g.

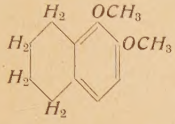
Aus der Toluollösung werden durch Abdestillieren des Toluols noch weitere 1,6 g gewonnen, also insgesamt 5,2 g 1,2-Dioxytetralinkarbonat, d. i. 91 Prozent der Theorie.

Das Karbonat läßt sich aus absolutem Alkohol leicht umkristallisieren, es bildet lange, farblose, weiche Nadeln vom Schmelzpunkt 124—125 °.

0,2380 g gaben 0,6038 g CO_2 und 0,1158 g H_2O.

Ber. für . . . . $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden
C . . . . . 69,47 %	69,20 %
H . . . . . 5,26 %	5,44 %

17. Darstellung von 1,2-Dimethoxytetralin aus 1,2-Dioxytetralin.



5,6 g = circa 35 Millimol. reines 1,2-Dioxytetralin werden in gepulvertem Zustande mit 10 ccm 30prozentiger Natronlauge versetzt. Das 1,2-Dioxytetralin geht allmählich in Lösung. Die Lösung von dunkelbrauner Farbe nimmt an den Berührungsstellen mit der Luft erst dunkelgrüne, dann tiefblaue Färbung an, die verschwindet, sobald alles 1,2-Dioxytetralin in Lösung gegangen ist. Schnell werden 8 g Dimethylsulfat zu dieser Lösung zugegeben und kräftig geschüttelt. Momentan setzt eine heftige Reaktion ein und die Temperatur der Lösung steigt infolge Selbsterwärmung bis über 70 °, wobei sich auf der alkalischen Flüssigkeit das Dimethylierungsprodukt als Öl abscheidet. Nach dem Abklingen der Wärmetönungen wird das Öl mit Benzol aufgenommen; zur Entfernung des als Nebenprodukt durch partielle Methylierung entstandenen Monomethoxytetralols wird die Benzollösung im Scheidetrichter mit Natronlauge kräftig geschüttelt. Die Natronlauge färbt sich hierbei dunkel. Durch Ansäuern der Natronlauge wird das Monomethylierungsprodukt in Freiheit gesetzt. Um das 1,2-Dimethoxytetralin von diesen Beimengungen vollständig zu befreien, muß die Benzollösung mit Natronlauge oftmals ausgeschüttelt werden. Hierauf wird die Benzollösung des 1,2-Dimethoxytetralins über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abdestillisiert. Im Kolben verbleiben 3,8 g rohes 1,2-Dimethoxytetralin zurück, die im Vakuum von 14 mm Druck bei 137—138 ° sieden und in einer Pipettenvorlage als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruch aufgefangen werden. Es war nicht möglich, das 1,2-Dimethoxytetralin durch Eiskühlung zur Kristallisation zu bringen. Ausbeute an 1,2-Dimethoxytetralin 3,5 g = 54 Prozent der Theorie. Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel lieferte folgende Werte:

0,2186 g gaben 0,5249 g AgJ.

Ber. für . . .	$C_{10}H_{10}(OCH_3)_2$	Gefunden
$(OCH_3)_2$ . . .	32,29 %	31,67 %

18. Katalytische Spaltung von Fetten mit Chlortetralinsulfosäure.

5 g Chlortetralinsulfosäure, welche bei der partiellen Sulfurierung der Monochlortetraline erhalten war, und, wie schon gesagt, größtenteils aus 1-Chlortetralin-4-sulfosäure bestand,

werden in 6,5 g Wasser gelöst und tropfenweise unter gutem Umrühren 1,7 g Ölsäure zugesetzt. Das Verhältnis Chlortetralinsulfosäure zu Ölsäure ist also: 1 : 3. Es wird so eine gelblich gefärbte, klare, aber zähflüssige Reaktivflüssigkeit von großer Beständigkeit erhalten, die sich durch vorsichtiges Vermischen mit Wasser ohne Trübung stark verdünnen läßt.

1. 100 g Olivenöl, welches nur sehr geringe Mengen freie Säure enthält, werden erwärmt und ein Wasserdampfstrom hindurchgeleitet. Nach kurzer Behandlung mit Wasserdampf werden von dem Reaktiv 5 g, die also circa 1,6 g wasserfreie Sulfosäure enthalten, nach Verdünnung mit 15 ccm Wasser zugesetzt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Durch Erhitzen des Olivenöls muß für nur geringe Kondensation des Wasserdampfs gesorgt werden. Nach zehnstündigem Dampfdurchleiten wird ein hellgelbes, zähes Öl erhalten, aus dem sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur feste Fettsäuren, Palmitin- und Stearinsäure, abscheiden. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, im Scheidetrichter von dem Glycerinwasser getrennt und mit Wasser mehrfach gewaschen. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers wird 1 g desselben Öles zur Bestimmung der Säurezahl abgenommen. Es wird in 20 ccm säurefreiem Äther und 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer n/5 alkoholischen Natronlauge titriert = 14,9 ccm.

Die Säurezahl, d. h. die auf 1 g gespaltenes Fett verbrauchten mg KOH, ergab sich hiernach zu 168, was ungefähr einer 90prozentigen Spaltung der Glyceride in freie Fettsäuren und Glycerin entspricht.

Die Chlortetralinsulfosäure ist durch die lange Einwirkung des Wasserdampfes auch nicht spurenweise gespalten worden, denn die wässerige Lösung gab keine Schwefelsäurereaktion und es trat kein Geruch nach Chlortetralin auf.

2. 100 g Rindertalg wurden unter Zugabe einer Reaktivflüssigkeit, die aus reiner aus konz. HCl mit 2 Mol. Kristallwasser kristallisierenden 1-Chlortetralin-4-sulfosäure, aus Wasser und Ölsäure im gleichen Verhältnis wie bei 1 zusammengesetzt war, mit Wasserdampf behandelt. Eine nach vier Stunden entnommene Probe ergab Säurezahl 132, nach weiteren vier Stunden wurde der Spaltungsprozeß abgebrochen und die Säurezahl bestimmt, diese ergab SZ. 162.

3. 100 g Rindertalg wurden mit einer Reaktivflüssigkeit gespalten, bei der 1-Chlortetralin-4-sulfosäure, die aus Benzol umkristallisiert war, und demnach 1 Mol. Kristallwasser enthielt, zur Verwendung gelangte. Die äußeren Bedingungen waren die gleichen wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Nach sechs Stunden wurde der Wasserdampf abgestellt und eine Probe zur Bestimmung der Säurezahl entnommen. Diese ergab SZ. = 62, was einer 30prozentigen Spaltung entspricht.

4. 100 g Rindertalg wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei den angeführten Spaltungsversuchen mit einem Reaktiv, das neben Ölsäure und Wasser reine, aus konz. HCl umkristallisierte 2-Chlortetralin-3-sulfosäure (mit $2H_2O$) enthielt, als Katalysator mit Wasserdampf behandelt. Nach vier Stunden wurde der Prozeß abgebrochen und eine Bestimmung der Säurezahl vorgenommen. Diese ergab SZ. = 8, es war also keine nennenswerte Spaltung der Glyceride in Fettsäuren und Glycerin eingetreten.

Wie sich neuerdings gezeigt hat, besitzt die aus Salzsäure umkristallisierte 1-Chlortetralin-4-sulfosäure ($2H_2O$) auch ohne Zusatz von Ölsäure gute Spaltungskraft, indem beim Kochen von 100 g Talg und 1 g Sulfosäure am Rückflußkühler, und zwar mit Wasserzusatz von 8—16 Prozent des zur Verwendung gelangenden Fettes, eine nahezu 100prozentige Spaltung erfolgte. Erreicht die Wassermenge jedoch 25 Prozent und mehr des Fettes, dann tritt ein Abfall der Spaltwirkung bis auf mindestens 50 Prozent ein.

Zum Schlusse der Arbeit möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Schroeter, auf desen Veranlassung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden, für seinen hilfreichen Beistand und sein allzeit liebenswürdiges Entgegenkommen zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Kurt Erzberger, ev. Konfession, wurde am 19. September 1894 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Hermann Erzberger und seiner Frau, Helene geb. Zimmer, zu Tilsit geboren. Meine Schulbildung erhielt ich zunächst in der Knabenmittelschule, dann auf dem Realgymnasium zu Tilsit, wo ich im Februar 1914 die Reifeprüfung bestand. Im Sommer-Semester 1914 studierte ich an der Albertus-Universität zu Königsberg Chemie, trat mit Kriegsausbruch in die freiwillige Krankenpflege ein, in der ich bis zu meiner Einberufung zum Militär, Januar 1917, tätig war. Im Februar 1917 rückte ich ins Feld und nahm an den Kämpfen in Frankreich teil. Im August 1918 geriet ich in französische Gefangenschaft und kehrte im Februar 1920 in die Heimat zurück. Von 1920 (Ostern) ab studierte ich an der Universität Berlin Chemie und legte 1921 am Pharmazeutischen Institut meine beiden Verbandsexamina ab. Seit Dezember 1921 fertigte ich meine Doktorarbeit im Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Berlin an, war jedoch infolge der einsetzenden Geldinflation gezwungen, von November 1922 bis 31. Dezember 1923 als Hilfsarbeiter bei der Dresdner Bank meinen Lebensunterhalt zu erwerben.